

54911

54911B/30	A23	BAD 14.01.78	137
BASF AG		*EP--3.112	
17.01.78-DT-801792 (+801576) (25.07.79) C07c-67/24 C07c- Polybutylene glycol carboxylic acid diester(s) - made by polymerisation of purified THF in the presence of carboxylic acid (anhydride) and catalyst			
D/S: E(BE, DT, FR, GB).			
Polybutyleneglycol carboxylic acid diesters			
$R-CO-O-(CH_2CH_2CH_2CH_2-O)_n-CO-R'$ <p>(I)</p> <p>(in which R and R' are alkyl, COOH-contg, opt. unsaturated aliphatic gp, or COOH-contg, aromatic gp, and n is a 2-200) are made by first treating tetrahydrofuran with strong mineral acids, organic sulphonic acids, silica gel and/or fuller's earth. The treated THF is then polymerised in the presence of <math>\geq 1</math> carboxylic acid or carboxylic acid anhydride and a polymerisation catalyst to form the (I).</p>			
<p><b>USE/ADVANTAGE</b></p> <p>The pretreatment of the THF removes traces of impurities present in technical THF and gives higher rates of polymerisation, reproducible molecular weights and avoidance of discoloured prod. The (I) can be transesterified e.g. with methanol to give the corresponding</p>			
<p>A(5-H5, 10-E7).</p> <p>dihydroxy cpds., which are useful raw materials for the prodn. of polyurethanes.</p>			
<p><b>DETAILS</b></p> <p>Pref. the THF is pretreated for 0.5-3 hours at 10-66°C with 0.1-3% (on THF) of strong mineral acid, organic sulphonic acids, silica gel and/or fuller's earth, and the treatment agent is sepd. from the treated THF before the polymerisation is carried out. Suitable polymerisation catalysts for polymerising the THF are eg SbCl<sub>5</sub> or fuller's earth with a moisture content of <math>&lt; 3</math> wt.%, esp. 0.001-1.5 wt.%. Generally 1-20 wt.%, (on THF) of fuller's earth is used as polymerisation catalyst. The carboxylic acid anhydride is pref. acetic anhydride.</p>			
<p><b>EXAMPLE</b></p> <p>Commercial technical grade THF was refluxed with 0.5 wt. % Tonsil Optimum FF (RTM) fuller's earth for 2 hours and the purified prod. was recovered from the solid material by distn. A catalyst soln. was made by mixing 149 gts. SbCl<sub>5</sub> and 60 gts. acetic acid at 50°C (cooling), 2160 pts. of the purified THF, heated to 30°C, was mixed with</p>			
EP--3112+			

357 pts. acetic anhydride and 5 pts. of the catalyst soln. Polymerisation was carried out for 6 hours at 30°C, then the reaction was stopped by the addn. of 3 pts.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . The mixt. was filtered and unreacted THF and acetic anhydride removed at 100°C under reduced pressure. The prod. was filtered again to yield 1600 pts. acetyl gp.-contg. polytetrahydrofuran with a mol. wt. of 2000 and a colour value in the melt of < 10 APHA units. (25pp513).  
(G) ISR: DS1045662; DT2364859; DT2445961.

⑤

Int. Cl. 2:

**C 07 C 69/16**

⑥ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 07 C 67/00

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 01 578 A 1

⑪

# **Offenlegungsschrift 28 01 578**

⑫

Aktenzeichen:

P 28 01 578.3

⑬

Anmeldetag:

14. 1. 76

⑭

Offenlegungstag:

19. 7. 79

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

---

⑯

Bezeichnung:

Verfahren zur Polymerisation von Tetrahydrofuran

⑰

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑱

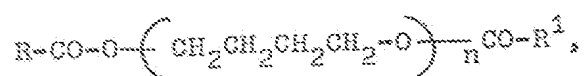
Erfinder:

Müller, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;  
Huchler, Otto Hermann, Dipl.-Chem. Dr., 6703 Limburgerhof;  
Hoffmann, Herwig, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal

DE 28 01 578 A 1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polybutylenglykolkarbonsäurediester der Formel



in der R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest, einen carboxylgruppenhaltigen, gegebenenfalls Äthylennisch ungesättigten aliphatischen Rest oder einen carboxylgruppenhaltigen aromatischen Rest und n eine ganze Zahl von 2 bis 200 bedeuten, durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden und Bleicherden als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleicherde einen Wassergehalt von weniger als 3 Gew.% aufweist.

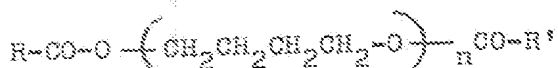
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleicherde einen Wassergehalt von 0,001 bis 1,5 Gew.% aufweist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleicherde in Mengen von 1 bis 20 Gew.%, bezogen auf Tetrahydrofuran, verwendet wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die als Katalysator verwendete Bleicherde nach beendeter Polymerisation von der Reaktionsmischung abtrennt und erneut als Polymerisationskatalysator verwendet.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonsäureanhydrid Acetanhydrid verwendet.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei Temperaturen von 20 bis 50°C durchgeführt wird.

2801578

Verfahren zur Polymerisation von Tetrahydrofuran

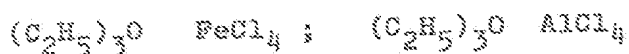
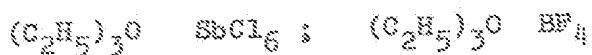
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polybutylenglykol-carbonsäurediestern der Formel



durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden und Bleicherde mit einem Wassergehalt kleiner als 3 Gew.% als Katalysator.

Die Polymerisation des Tetrahydrofurans (THF) mit Hilfe von Oxoniumionen als Katalysatoren ist durch die grundlegenden Arbeiten von H. Meerwein und Mitarbeitern (Angew. Chem. 72 (1960), 927) allgemein bekannt geworden.

Als Katalysatoren werden entweder vorgebildete Verbindungen oder solche, die in situ erzeugt werden, eingesetzt. Beschrieben werden z.B. folgende vorgebildete Trialkyloxoniumsalze als Katalysatoren:



Geeignete Komponenten, die im Reaktionsmedium Oxoniumionen bilden, sind vor allem Lewis-Säuren, wie  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $SbCl_5$ ,  $FeCl_3$  oder  $PF_5$ , die zusammen mit Äthylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, Orthoestern und Acetalen, -Chloräther, Benzylchlorid, Trivinylmethylchlorid, Acetylchlorid oder S-Propiolacton eingesetzt werden können sowie anorganische Wasserstoffsäuren, wie  $HClO_4$ ,  $HF$ ,  $HSO_3F$ ,  $HSO_3Cl$ ,  $H_2SnCl_6$ ,  $HJO_3$ ,  $HSbCl_5$  oder  $HFeCl_4$ , die zusammen mit Carbonsäureanhydriden, Carbonsäurechloriden,  $SOCl_2$ ,  $POCl_3$  und

809829/0287

2801578

Benzolsulfonsäurechlorid eingesetzt werden können, sowie schließlich in neuerer Zeit auch Aluminiumalkyl-Verbindungen in Kombination mit Epichlorhydrin oder Wasser.

Die Herstellung von niedermolekularen Diacetaten von Di- und Polybutylenglykolen mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis maximal 10 in Gegenwart von Bleicherde als Katalysator wird in der DT-AS 12 26 560 beschrieben. Als Bleicherden genannt werden Aluminiumhydro-silikate oder Aluminium-Magnesiumhydro-silikate vom Typ des Montmorillonits, die durch Säuren aktiviert sein können. Die Bleicherden haben gegenüber Katalysatorsystemen vom Typ der Oxoniationen den Vorteil, daß sie wesentlich billiger sind und sehr leicht gehandhabt werden können. Ein weiterer nicht zu unterschätzender Vorzug ist die toxikologische Unbedenklichkeit der Bleicherden. Dagegen müssen viele der beschriebenen und technisch tatsächlich verwendeten Katalysatorsysteme als gefährlich und toxikologisch nicht unbedenklich angesehen werden.

Aus dieser Aufstellung der bekannt gewordenen Katalysatortypen, die keineswegs den Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, sondern nur die wichtigsten bisher bekannten Systeme beschreibt, wird deutlich, daß es eine unübersichtliche Vielfalt von Katalysatoren gibt, mit denen Tetrahydrofuran zu Polybutylenglykol, auch Polytetrahydrofuran (PTHF) genannt, polymerisiert werden kann. Trotzdem haben aber nur einige wenige Katalysatoren technische Bedeutung erlangt. Denn nur sie gestatten es, Polymerisate zu erzeugen, die vom chemischen und physikalischen Eigenschaftsbild her den Markterfordernissen entsprechen.

Auch der Fachmann ist daher nicht in der Lage, aus dem bisher Bekannten einen optimalen Katalysator ohne weiteres herzuleiten. Die zur Zeit in der Technik verwendeten Katalysatoren leiten sich von  $\text{BF}_3$ ,  $\text{FSO}_3\text{H}$ ,  $\text{HClO}_4$  sowie Oleum ab, wobei als

909829/0287

Promotoren zusätzlich Olefinoxide, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und Keten verwendet werden können. Dieses Verfahren haftet aber allgemein der Mangel an, daß die sogenannten Katalysatoren im strengen Sinne nicht katalytisch wirksam werden, sondern in bezug auf das entstehende Makromolekül in stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt werden. Für die Erzeugung eines Moleküls PTHF wird also mindestens ein Katalysatormolekül verbraucht. Dadurch gestaltet sich die PTHF-Herstellung nicht nur teuer, sondern sie stellt auch eine erhebliche Umweltbelastung dar. In der US-Patentschrift 3 358 042 ist z.B. ein Verfahren beschrieben, bei dem pro Molekül PTHF etwa 2 Moleküle  $\text{HSO}_3\text{F}$  als Katalysator eingesetzt werden müssen. Das primär erhaltene Polymerisat muß anschließend durch Hydrolyse aufgearbeitet werden, um es in ein katalysatorfreies Polyäthardiol umzuwandeln. Der Katalysator erscheint danach quantitativ als  $\text{NaF}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im Abwasser. Für die Herstellung von 100 Teilen Polymerisat müssen 30 bis 40 Teile Salzfracht in Kauf genommen werden.

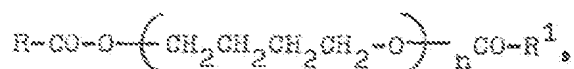
Auch bei der Verwendung von Bleicherden als Katalysator gemäß DE-AS 12 26 560 sind Umweltprobleme zu bewältigen, da die pro Katalysatormenge erhältliche Menge PTHF begrenzt ist. So können pro Teil Bleicherde maximal 40 Teile PTHF hergestellt werden, wobei jedoch bereits technisch nicht tragbare lange Reaktionszeiten in Kauf genommen werden müssen. Nachteilig ist ferner, daß mit dem beschriebenen Verfahren nur niedermolekulare Diacetate des Polybutylenglykols, wobei die obere Grenze des Molekulargewichts ungefähr 500 beträgt, erhalten werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die Polymerisation von THF in bezug auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Molekulargewichtseinstellung zu verbessern, d.h. Produkte zugänglich zu machen, die einen Polymerisationsgrad von  $n = 2$  bis  $n =$  beliebig groß besitzen.



2801578

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polybutylenglykolphosphorsäurediester der Formel



in der R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest, einen carboxylgruppenhaltigen, gegebenenfalls äthylenisch ungesättigten aliphatischen Rest oder einen carboxylgruppenhaltigen aromatischen Rest und n eine ganze Zahl von 2 bis 200 bedeuten, durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden und Bleicherden als Katalysator, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Bleicherde einen Wassergehalt von weniger 3 Gew.%, aufweist.

Bleicherden oder auch Fullererden gehören kristallographisch zu den Montmorilloniten. Hierbei handelt es sich um kolloidale, wasserhaltige Aluminiumhydroxilicate, die natürlich vorkommen und in denen Aluminiumionen teilweise durch Eisen oder Magnesium ersetzt sein können. Das Verhältnis von Kieselsäure zu den Oxiden 2- bzw. 3-wertiger Metalle in diesen Mineralien beträgt meistens 4 : 1. Die handelsüblichen Produkte, die meistens durch Säurebehandlung aktiviert werden und einen Wassergehalt von 4 bis 8 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, besitzen, werden in großem Umfange als Katalysatoren, zur Raffination von Speiseölen, Fetten und Mineralölen, Adsorptionsmittel und Füllstoffe verwendet.

Bei den gebräuchlichen Anwendungsgebieten entfalten Bleicherden, im Einklang mit den Empfehlungen der Hersteller, ihre maximale Wirksamkeit, wenn sie in der handelsüblichen, wasserhaltigen Form zur Anwendung gelangen. Es war daher überraschend und in keiner Weise vorhersehbar, daß bei der Polymerisation von THF wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden, wenn anstelle

der handelsüblichen, wasserhaltigen Mineralien wasserfreie oder insbesondere im wesentlichen wasserfreien Bleicherden als Katalysator eingesetzt werden. Die wasserfreien Bleicherden zeigen eine höhere katalytische Aktivität in bezug auf die Polymerisationsgeschwindigkeit, den erzielbaren Umsatz und die Katalysatoreinsatzzahl. Vorteilhaft ist ferner, daß mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren Polybutylenglykolphosphorsäurediester, insbesondere Polybutylenglykoldiacetate, erhalten werden, deren Polymerisationsgrad von  $n = 2$  aufwärts je nach den Reaktionsbedingungen beliebig eingestellt werden kann. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahrens werden Diester von Polybutylenglykolen mit Polymerisationsgraden von  $n = 2$  bis  $n = 200$ , vorzugsweise von  $n = 5$  bis 50, insbesondere von  $n = 12$  bis 36 hergestellt, d.h. Polymerisate, die nach der Hydrolyse hydroxylgruppenhaltige PTHF mit Molekulargewichten von ungefähr 150 bis 15 000, vorzugsweise 400 bis 4 000, insbesondere von 1 000 bis 3 000, ergeben. PTHF mit diesen hohen Molekulargewichten sind erforderlich, um bei den Enderzeugnissen, z.B. bei der Herstellung von Polyurethanen, ein genügend hohes mechanisches Eigenschaftsniveau zu erzeugen. Der Einsatz von PTHF mit Molekulargewichten kleiner als 500 ist durchweg auf die Lösung von speziellen Problemen beschränkt.

Ein anderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Katalysatoren nicht wie bei den konventionellen Verfahren in gelöster Form im Reaktionsprodukt vorliegen und durch mühsame Wasch- und Fällungsprozesse kostspielig abgetrennt werden müssen, sondern durch gebräuchliche physikalische Trennmethoden, wie z.B. Filtrieren oder Zentrifugieren, isoliert werden können. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die abgetrennten, im wesentlichen wasserfreien Bleicherden erneut für eine beliebige Anzahl weiterer Polymerisationen verwendbar sind. So können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

ohne Schwierigkeiten pro Teil im wesentlichen wasserfreier Bleicherde bis zu 1 000 oder mehr Teile Diester des Polybutylen-glykols polymerisiert werden. Benutzt man dagegen die handelsübliche, wasserhaltigen Bleicherden, so gelingt es nicht in wirtschaftlich vertretbarer Weise, den abgetrennten Katalysator erneut für weitere Umsetzungen zu verwenden, da dessen Aktivität bei jedem weiteren Einsatz sehr schnell abnimmt. Hierin dokumentiert sich die Umweltfreundlichkeit des neuen Polymerisationsverfahrens, die als erheblicher technischer Fortschritt zu werten ist, da es weder nötig ist große Mengen an Salzfracht, die man beispielsweise nach dem Verfahren der US-PS 3 358 042 erhält, zu beherrschen, noch müssen größere Mengen gebrauchter Bleicherde-Katalysatoren, die durch organische Bestandteile verunreinigt sind, deponiert werden. Im Gegensatz zu den konventionellen quasi - katalytischen Polymerisationsprozessen muß das erfindungsgemäße Verfahren als echt katalytisch eingestuft werden, da - wie bereits ausgeführt - der Katalysator beliebig oft verwendbar ist.

Geeignete Bleicherden sind insbesondere Aluminiumhydrosilikate oder Aluminium-Magnesiumhydrosilikate vom Typ des Montmorillonits, die durch Säure aktiviert sein können und z.B. unter dem Namen "Tonsil" im Handel sind. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen im wesentlichen wasserfreien Bleicherden werden handelsübliche wasserhaltige Bleicherden bei Temperaturen von 100° bis 200° C, vorzugsweise von 110 bis 150°C, in 1 bis 8 Stunden, vorzugsweise 2 bis 4 Stunden bei Normaldruck oder vorzugsweise unter vermindertem Druck entwässert. Die erfindungsgemäß als Katalysatoren verwendbaren im wesentlichen wasserfreien Bleicherden besitzen Wassergehalte von weniger als 3 Gew.%, vorzugsweise von 0,001 bis 1,5 Gew.%, und insbesondere von 0,1 bis 1,0 Gew.%. Für die Polymerisation des THF werden nur geringe Mengen der im wesentlichen wasserfreien Bleicherden benötigt. Vorteilhafte Ergebnisse werden erzielt, wenn man sie, bezogen

auf den Gesamtpolymerisationsansatz in einer Menge von 1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.%, einsetzt. Natürlich können auch größere und kleinere Mengen verwendet werden. Die Eigenschaften der erhaltenen Polymerisate werden dadurch kaum berührt. Lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit, die in erster Näherung direkt proportional der angewendeten Katalysatormenge ist, wird dadurch beeinflusst.

Die im wesentlichen wasserfreien Bleicherden enthalten erst in Gegenwart des Promotors Carbonsäureanhydrid ihre katalytische Wirkung. Vorteilhafterweise verwendet man solche Carbonsäureanhydride, die sich von aliphatischen oder aromatischen, poly- und/oder vorzugsweise Monocarbonsäuren mit 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ableiten. Genannt seien beispielsweise Anhydride von aliphatischen Carbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Buttersäureanhydrid, Valeriansäureanhydrid, Capronsäureanhydrid, Caprylsäureanhydrid, Pelargonsäureanhydrid und vorzugsweise Propionsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid, Anhydride von aromatischen und aliphatischen Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren, wie Phthalsäureanhydrid, Naphthalinsäureanhydrid und vorzugsweise Bernsteinsäure und Maleinsäureanhydrid. Aus Preisgründen und Gründen der leichten Zugänglichkeit wird Essigsäureanhydrid bevorzugt. Selbstverständlich sind auch gemischte Anhydride und Mischungen der oben genannten Anhydride verwendbar.

Wie bereits erwähnt, können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Diester von Polybutylenglykol mit einem beliebigen Polymerisationsgrad hergestellt werden. Der Polymerisationsgrad wird im wesentlichen bestimmt durch die Carbonsäureanhydridkonzentration der Polymerisationsmischung. Je niedriger die Carbonsäureanhydridkonzentration gewählt wird, umso höhere Molekulargewichte werden erreicht und umgekehrt. Da die Polymerisationsgrade auch von den Eigenschaften der im wesentlichen was-

serfreien Bleicherden bestimmt werden, ist es im allgemeinen erforderlich für eine bestimmte Bleicherde die Säureanhydridkonzentration zu ermitteln, die das gewünschte Molekulargewicht ergibt. Da die Art der verwendeten im wesentlichen wasserfreien Bleicherde einen geringeren Einfluß auf das Molekulargewicht hat als die Carbonsäureanhydridkonzentration, sollen hier als Orientierung beispielsweise folgende Werte angegeben werden. Bei einer Carbonsäureanhydridkonzentration von beispielsweise 70 bis 80 Molprozent wird das THF bei einer Polymerisationstemperatur von 30° bis 40°C fast quantitativ in den Diester des Dibutylenglykols übergeführt. Wendet man eine Carbonsäureanhydridkonzentration von etwa 3 Molprozent an, so erhält man ein Polymerisat mit einem Polymerisationsgrad  $n = 25$  bis 30.

Zur Herstellung von Diestern von Polybutylenglykolen mit Polymerisationsgraden von 12 bis 36 bei z.B. 30°C, die insbesondere hergestellt, durch Hydrolyse in PTHF übergeführt und zur Herstellung von Polyurethanen verwendet werden, hat sich eine Carbonsäureanhydridkonzentration, insbesondere Acetanhydridkonzentration, von 12 bis 0,5 Molprozent, vorzugsweise von 9 bis 1,5 Molprozent, besonders gut bewährt, so daß vorzugsweise in diesem Konzentrationsbereich polymerisiert wird.

Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0°C bis 70°C durchgeführt. Da einerseits unterhalb von 20°C die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark abnimmt und oberhalb von 60°C der Reaktionsumsatz gering wird, wird vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 50°C polymerisiert. Die Polymerisationszeiten betragen je nach angewandeter Temperatur und Katalysatorkonzentration ungefähr 1 bis 20 Stunden, vorzugsweise 2 bis 10 Stunden.

Nach erfolgter Polymerisation wird die Reaktion durch Abtrennen des Katalysators abgestoppt. Die Abtrennung kann mit Hilfe von

gebräuchlichen physikalischen Trennmethoden, beispielsweise durch Filtrieren oder Zentrifugieren erfolgen. Man erhält Reaktionslösungen, die neben Diestern des Polybutylenglykols je nach angewendeten Reaktionsbedingungen noch 0 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionslösung, nicht umgesetztes THF enthalten können. Da die so erhaltene Reaktionslösung außer dem Diester des Polybutylenglykols nur flüchtige Bestandteile, nämlich Carbonsäureanhydrid und nicht umgesetztes THF, enthält, genügt es diese durch Destillation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, abzutrennen.

Die abgetrennten im wesentlichen wasserfreien Bleicherden, können ohne weiteres Vorbehandlung erneut als Katalysatoren eingesetzt werden.

Die nach den erfindungsgemäßen erhaltenen Polybutylenglykole, die als Endgruppen Carbonsäurereste gebunden enthalten, lassen sich in bekannter Weise durch Umesterung, beispielsweise mit Methanol entsprechend US-PS 2 499 725 sowie Journal of American Chemical Society, Bd 70, Seite 1842 in die entsprechenden Dihydroxyverbindungen überführen.

Die auf diese Weise erhaltenen Polytetrahydrofurane, die vorzugsweise Molekulargewichte von ungefähr 1 000 bis 3 000 besitzen, eignen sich vorzüglich zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Elastomeren, Gießharzen u.a.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern, ohne es zu begrenzen. Die genannten Teile sind Gewichtsteile; sie verhalten sich zu Volumenteile wie Kilogramm zu Litern.

#### Beispiel 1

In einem Rührbehälter wird eine Mischung aus 2 160 Teilen Tetrahydrofuran und 102 Teilen Acetanhydrid auf 40°C erwärmt und mit 226 Teilen einer handelsüblichen Bleicherde (R Tonsil Optimum FF, Süd-Chemie AG, München) versetzt, deren Wassergehalt durch Trocknen bei 130°C in 6 Stunden auf 0,01 Gew.%, reduziert wurde. Die sofort einsetzende exotherme Reaktion wird durch Kühlung bei 40°C gehalten. Bereits nach 2 Stunden wird ein Umsatz von 56 Gew.% erreicht. Der Katalysator wird durch Filtration abgetrennt. Aus der farblosen Reaktionslösung erhält man durch Abdestillieren das nicht umgesetzte THF ein farbloses Polybutylenglykoldiacetat mit einem Molekulargewicht von 1 900 (errechnet aus der Verseifungszahl).

Verwendet man die von der Firma Süd-Chemie, München vertriebene Bleicherde "Tonsil Optimum extra (mex)", so wird bei einem Umsatz von 60% ein Polymerisat vom Molekulargewicht 2 300 erhalten.

Eine unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführte Polymerisation mit der Bleicherde "VHP 24/48" der Firma Mid-Florida Mining Company, U.S.A., deren Wassergehalt durch Trocknen bei 110°C und 30 Torr während 8 Stunden von 5% auf 0,06% herabgesetzt wurde, ergab einen Polymerisationsumsatz von 41% und ein Polymeres mit dem Molekulargewicht 3 000.

#### Beispiel 2

Verfährt man analog den Angaben von Beispiel 1, verwendet jedoch anstelle von 102 Teilen 306 Teile Acetanhydrid, so erzielt man nach 6 Stunden einen Polymerisationsumsatz von 73 %. Das erhaltene Polymerisat besitzt ein Molekulargewicht von 750 (ermittelt aus der Verseifungszahl).

### Beispiel 3

504 Teile Tetrahydrofuran und 2 142 Teile Acetanhydrid werden in Gegenwart einer handelsüblichen Bleicherde (Tonsil Optimum FF), deren Wassergehalt durch Trocknen bei 120°C in 30 Stunden auf 0,005 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, reduziert wurde, bei 40°C 12 Stunden polymerisiert. Danach wurde der Katalysator abgetrennt. Durch Destillation wurde festgestellt, daß das THF vollständig polymerisiert wurde. Nach Abdestillation des nicht umgesetzten Acetanhydrids erhält man ein Polybutylenglykoldiacetat mit einem Molekulargewicht von 300.

### Beispiel 4

Man verfährt entsprechend der Beschreibung des Beispiels 1 und polymerisiert 2 160 Teile Tetrahydrofuran mit 102 Teilen Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 226 Teilen Tonsil Optimum FF, dessen Wassergehalt zuvor durch Trocknen bei 115°C während 24 Stunden auf weniger als 0,1 % reduziert wurde. Man erzielt das im Beispiel 1 angegebene Polymerisationsergebnis.

Der abgetrennte Katalysator wird erneut für die Polymerisation von 2 160 Teilen Tetrahydrofuran und 102 Teilen Essigsäureanhydrid bei 40°C verwendet. Das dabei erzielte Ergebnis unterscheidet sich nicht von dem ersten Polymerisationsversuch. Selbst nach 20maliger Wiederverwendung des Katalysators unter gleichen Reaktionsbedingungen bleibt das Versuchsergebnis konstant.

### Beispiel 5

Man verfährt analog den Angaben des Beispiels 1, verwendet jedoch als Katalysator 130 Teile eines handelsüblichen Bentonits



(Handelsprodukt Katalysator K 10 der Firma Süd-Chemie, München), der zuvor in 12 Stunden bei 120°C auf einen Wassergehalt von kleiner als 0,1 Gew.% getrocknet wurde. Nach einer Reaktionszeit von 0 Stunden wird die Polymerisation durch Abfiltrieren des Katalysators gestoppt. Das erhaltene Polymerisat besitzt ein mittleres Molekulargewicht von 1 800, berechnet aus der Verseifungszahl. Der Polymerisationsumsatz betrug 58 Gew.%.

Entsprechende Ergebnisse werden erzielt mit den handelsüblichen Bentoniten Katalysator KSF und Katalysator KP 10 (Handelsbezeichnungen der Firma Süd-Chemie, München), sofern diese zuvor bei Temperaturen von 120°C in 24 Stunden auf einen Wassergehalt von 0,02 Gew.% bzw. 0,008 Gew.% getrocknet werden.

#### Vergleichsbeispiel

In einem Rührbehälter wird eine Mischung aus 2 160 Teilen Tetrahydrofuran und 102 Teilen Acetanhydrid auf 40°C erwärmt und in Gegenwart von 226 Teilen einer käuflichen Bleicherde (Handelsprodukt Tonsil Optimum FF der Firma Süd-Chemie, München), die einen Wassergehalt von 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, aufwies, polymerisiert. Nach einer Polymerisationszeit von 2 Stunden wird ein Umsetzungsgrad von Tetrahydrofuran von 21 Gew.% erreicht. Das Molekulargewicht des erhaltenen Polytetrahydrofuranacetats beträgt 2 500. Selbst nach einer Polymerisationszeit von 32 Stunden beträgt der Umsetzungsgrad lediglich 24 Gew.%, das Molekulargewicht des erhaltenen Polytetrahydrofurandiacetats 2 450.

Verwendet man dieselbe käufliche Bleicherde mit einem Wassergehalt von 6,3 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, als Polymerisationskatalysator, so erhält man nach einer Polymerisationszeit von 32 Stunden ein Polymerisat mit einem Molekulargewicht von 2 900 bei einem Umsetzungsgrad von 19 Gew.%.

Wird der Katalysator aus den Polymerisationsansätzen durch Filtration abgetrennt und erneut zur Polymerisation verwendet, so erreicht man bei der erneuten Umsetzung einen Umsetzungsgrad von 15 Gew.% und ein Molekulargewicht des Polymerisats von 3 100.

Die Vergleichsbeispiele zeigen, daß nicht vorbehandelte handelsübliche Bleicherden mit einem Wassergehalt größer als 3 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, eine geringere katalytische Aktivität besitzen und bei der Polymerisation mangelhaft reproduzierbare Ergebnisse liefern.

BASF Aktiengesellschaft